

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02305814 A**(43) Date of publication of application: **19.12.90**

(51) Int. Cl. **C08F297/04**
C08L 53/02
C08L101/00

(21) Application number: **01124429**(22) Date of filing: **19.05.89**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor: **SHIBATA TORU**
TERAMOTO TOSHIO
HASHIGUCHI ETSUJI
GOSHIMA KUNIO**(54) HYDROGENATED DIENE COPOLYMER AND ITS COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title copolymer excellent in weather resistance, heat resistance, application properties, etc., and in an effect of improving abrasion resistance, mechanical strengths, etc., of a composite and capable of being formed into a pelletized product by hydrogenating a specified block copolymer.

CONSTITUTION: A block copolymer comprising a vinylaromatic compound polymer block (A), a random copolymer block (B) of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene, and optionally a tapered block (C) comprising a vinylaromatic compound and a conjugated diene, wherein the content of the vinylaromatic compound increases gradually, wherein the weight ratio of the vinyl aromatic compound to the conjugated diene is (5-40)/(95-60), the content of the vinylaromatic compound in component A is at least 3wt.%, the content

of vinyl bond in the conjugated diene part of component A is 15-60wt.% is hydrogenated to obtain a hydrogenated diene copolymer in which at least 90% of the initially present double bonds of the conjugated part are saturated, and which has a number-average MW in terms of PS of 50000-300000.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-305814

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 297/04
C 08 L 53/02
101/00

識別記号
MRE
LLX
LSY

庁内整理番号
7142-4J
7142-4J
6779-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)12月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全22頁)

⑮ 発明の名称 水添ジエン系共重合体およびその組成物

⑯ 特 願 平1-124429

⑰ 出 願 平1(1989)5月19日

⑱ 発 明 者 柴 田 徹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 寺 本 俊 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑳ 発 明 者 橋 口 悦 治 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉑ 発 明 者 伍 島 邦 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉓ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

水添ジエン系共重合体およびその組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と、
ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共
重合体ブロック(B)、必要に応じてビニル芳香
族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物
が漸増するテーパーブロック(C)とからなり、
これらがブロック的に結合したブロック共重合体
であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量
比で5~40/95~60、

② (A)成分および必要に応じて構成される(C)
成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマ
ーの3~25重量%、かつ(A)成分中のビニル
芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、

③ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合含
量が15~60%、
であるブロック共重合体を水素添加し、共役ジエ

ン部分の二重結合の少なくとも90%が飽和され
ており、ポリスチレン換算数平均分子量が5万~
30万である水添ジエン系共重合体。

(2) 請求項1記載の水添ジエン系共重合体(I) 1
~99重量%と、非極性樹脂(II)および/または
は極性樹脂(III) 99~1重量%とを含有した水
添ジエン系共重合体組成物。

(3) 水添ジエン系共重合体(I)および極性樹脂
(III)とからなる水添ジエン系共重合体組成物に
おいて、(I)成分および(III)成分100重量
部に対し、相溶化剤0.01~400重量部を配
合してなる請求項2記載の水添ジエン系共重合体
組成物。

(4) 水添ジエン系共重合体(I)および極性樹脂
(III)とからなる水添ジエン系共重合体組成物に
おいて、(I)成分として水添ジエン系共重合体
(I) 100重量部を、酸無水物基、カルボキシ
ル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、
オキサゾリン基およびイミド基の群から選ばれた
少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物

0.01~20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体を用いた請求項2記載の水添ジエン系共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐候性、耐熱性、接着性、塗装性などの諸特性に優れ、さらに複合系における耐摩耗性、機械的強度などの改良効果に優れ、かつペレット製品が可能な水添ジエン系共重合体およびその組成物に関する。

〔従来の技術〕

重合体中に不飽和二重結合を有するジエン系共重合体は、熱安定性、耐候性および耐オゾン性が劣るため、これを改良する手段として、不飽和二重結合を水素添加（以下「水添」という）する方法が知られており、その方法として、例えば特公昭43-19960号公報、特公昭45-39275号公報、特公昭48-3555号公報、特開昭56-62805号公報、特開昭59-133203号公報などが挙げられる。これらの方法で

得られる水添ポリマーは、期待とおりの耐熱性、耐候性および耐オゾン性を示すため、樹脂の改質用途などに多く使われている。

また、その他の水添ポリマーとしては、例えば特公昭63-14721号公報、特公昭48-30151号公報などにおいて提案されている。

さらに、熱安定性、耐候性に優れているポリマーとしては、エチレン- α -オレフィン共重合体などが知られている。

しかしながら、これらのポリマーを、非極性樹脂あるいは極性樹脂にブレンドした場合、耐衝撃性、成形性のバランスの良い組成物を得るには不十分である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、ペレット製品とした場合ペレット化が容易であり、かつペレットの耐ブロッキング性が改良され、かつ耐熱性、耐候性、耐オゾン性に優れ、さらに他の樹脂の改質剤として耐衝撃性と剛性のバランス、成形性、外観性、塗装性、接着

性、耐候性、耐オゾン性などの特性を改良することが可能な水添ジエン系共重合体を提供すること、および該特性の改良された非極性樹脂および／または極性樹脂との組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック（A）（以下「ブロック（A）」という）と、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック（B）（以下「ランダム共重合体ブロック（B）」という）、必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック（C）（以下「テーパーブロック（C）」という）とからなり、これらがブロック的に結合したブロック共重合体であって、

- ①ビニル芳香族化合物／共役ジエンの割合が重量比で5~40/95~60、
- ②（A）成分および必要に応じて構成される（C）成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3~25重量%、かつ（A）成分中のビニル

芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、
③（B）成分中の共役ジエン部分のビニル結合含量が15~60%、

であるブロック共重合体（以下「ブロック共重合体」という）を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも90%が飽和されており、ポリスチレン換算の数平均分子量が5万~30万である水添ジエン系共重合体を提供するものである。

また、本発明は、前記水添ジエン系共重合体（I）1~99重量%と、非極性樹脂（II）および／または極性樹脂（III）9.9~1重量%とを含有した水添ジエン系共重合体組成物を提供するものである。

本発明の水添ジエン系共重合体に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特に

スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

また、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、より好ましくは1, 3-ブタジエンである。

本発明の水添ジエン系共重合体は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)、さらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とがブロック的に結合したブロック共重合体からなるが、まず全モノマー中のビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合

ット化した場合、ブロッキングし易くなるほか、他の樹脂とブレンドした場合、成形外観に劣るものとなり、一方(A)成分および(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が25重量%を超えると樹脂状となり、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果が不足し、特に低温耐衝撃性が不足する。

さらに、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体からなるブロック(B)中の共役ジエン部分のビニル結合含量は15~60%、好ましくは20~55%である。このビニル結合含量が15%未満のものを製造するには、厳しい重合条件が必要となり、生産面で工業的に不利になるばかりでなく、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果が不十分となり、一方60%を超えると、例えばポリプロピレン樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性と剛性をともに満足させようとしても剛性が低くなり過ぎる。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも90%、好

ましくは5~40/95~60、好ましくは7~40/93~60であることが必要である。

ビニル芳香族化合物の含有量が5重量%未満では、最終的に得られる水添ジエン系共重合体と他の樹脂をブレンドした場合の改質効果が不十分であり、例えばポリプロピレンとブレンドした場合、耐衝撃性と剛性のバランスが不十分になるなどの問題がある。一方、ビニル芳香族化合物の含有量が40重量%を超える場合、樹脂状となり、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果、特に低温耐衝撃性が不足する。

また、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と必要に応じて構成されるテーパーブロック(C)中のビニル芳香族化合物の結合含量は全モノマーの3~25重量%、好ましくは5~20重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量は少なくとも3重量%、好ましくは5~15重量%である。(A)成分および(C)成分のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、得られる水添ジエン系共重合体をベレ

ましくは93~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、90%未満では耐熱性、耐候性、耐オゾン性に劣るものとなる。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、ポリスチレン換算数平均分子量が5万~30万、好ましくは7万~25万であり、この範囲を外れると他の樹脂とブレンドした組成物において、十分な改質効果が得られない。例えば、数平均分子量が5万未満では、得られる組成物の耐衝撃性が低下し、一方30万を超えると、表面外観の低下などを招来することになる。

なお、本発明の水添ジエン系共重合体は、加工性および他の樹脂とのブレンド組成物の表面光沢の点で、230℃、5kgの荷重で測定したメルトフローレートが好ましくは0.1g/10分以上、さらに好ましくは1~100g/10分である。

本発明の水添ジエン系共重合体は、ブロック(A)、ランダム共重合体ブロック(B)、さらに必要に応じてブロック(C)を、有機溶媒中で有機アルカリ金属化合物を開始剤としてリビング

アニオン重合し、ブロック共重合体を得たのち、さらにこのブロック共重合体に水素添加を行って得られる。

前記有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒が用いられる。

重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。

この有機リチウム化合物としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物が用いられる。これらの具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられ、単量体100重量部当たり0.001~1重量部の量で用いられる。

また、この際、マイクロ構造、すなわち共役ジエ

ン部分のビニル結合含量の調節剤としてルイス塩基、例えばエーテル、アミンなど、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、またエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル誘導体、アミンとしてはテトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンなどが挙げられ、前記有機溶媒とともに用いられる。

さらに、重合反応は、通常、-30℃~+150℃で実施される。

また、重合は、一定温度にコントロールして実施しても、また熱除去をしないで上昇温度下にて実施してもよい。

ブロック共重合体にする方法は、いかなる方法でもよいが、一般に前記有機溶媒中で、前記アルカリ金属化合物などの重合開始剤を用いて、まず

ブロック(A)またはランダム共重合体ブロック(B)を重合し、続いてランダム共重合体ブロック(B)またはブロック(A)を重合する。ブロック(A)あるいはランダム共重合体ブロック(B)のどちらを先に重合するかは限定されない。また、ブロック(A)とランダム共重合体ブロック(B)との境界は、必ずしも明瞭に区別される必要はない。

また、必要に応じてブロック(C)を共重合する場合には、ブロック(A)、続いてランダム共重合体ブロック(B)の重合がほぼ終了した時点でターバーブロック(C)を重合する。

この場合、まずターバーブロック(C)を最初に重合し、次いでランダム共重合体ブロック(B)、ブロック(A)を重合する方法や、(A)-(B)-(C)トリブロック共重合体を周知の方法でカップリング反応を行い、

$\{(A)-(B)-(C)\}_nX$ (ここで、*n*は1~4の整数、*X*はカップリング剤残基を示す)で表されるブロック共重合体となす方法も、本発

明のブロック共重合体の含まれる。

この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、ビス(トリクロルシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

このブロック共重合体中のビニル芳香族化合物の結合含量は、各段階における重合時のモノマーの供給量で調節され、共役ジエンのビニル結合含量は前記マイクロ調整剤の成分を変量することにより調節される。さらに、数平均分子量、メルトフローレートは、重合開始剤、例えば*n*-ブチルリチウムの添加量で調節される。

本発明の水添ジエン系共重合体は、このようにして得られるブロック共重合体を、不活性溶媒中に溶解し、20~150℃、1~100kg/cm²の

加圧水素下で水素化触媒の存在下で行われる。

水素化に使用される不活性溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの炭化水素溶媒、またはメチルエチルケトン、酢酸エチル、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒が挙げられる。

また、水素化触媒としては、ジシクロペンタジエニルチタンハライド、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸ニッケルと周期律表第Ⅰ～Ⅲ族の有機金属化合物からなる水素化触媒、カーボン、シリカ、ケイソウ土などで担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム金属触媒やコバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム錯体、あるいはリチウムアルミニウムハイドライド、p-トルエンスルホニルヒドライド、さらにはZr-Ti-Fe-V-Cr合金、Zr-Ti-Nb-Fe-V-Cr合金、LaNi₅合金などの水素貯蔵合金などが挙げられる。

電気・電子部品用、そのほかフィルム、シート製品などに有用である。

次に、本発明の水添ジエン系共重合体は、該樹脂(Ⅰ)単独で 사용할ことができるが、非極性樹脂(Ⅱ)および/または極性樹脂(Ⅲ)、あるいは必要に応じてさらに他の共重合体ゴムとブレンドして用いることができる。

水添ジエン系共重合体(Ⅰ)とブレンドされる樹脂の比率は、1～99重量%、好ましくは3～90重量%であり、使用目的により最適混合比率が異なる。

しかしながら、本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)による改質効果は、1重量%未満の添加では発現できない。

ここで、本発明に使用される非極性樹脂(Ⅱ)としては、ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、HIPS(ハイ

本発明の水添ジエン系共重合体のランダム共重合体ブロック(B)の共役ジエン部分の二重結合の水添率は、水素化触媒、水素化化合物の添加量、または水素添加反応時における水素圧力、反応時間を変えることにより、調節される。

水素化されたブロック共重合体溶液からは、触媒の残渣を除去し、フェノール系またはアミン系の老化防止剤を添加し、重合体溶液から水添ジエン系共重合体を容易に単離することができる。

水添ジエン系共重合体の単離は、例えば共重合体溶液に、アセトンまたはアルコールなどを加えて沈澱させる方法、重合体溶液を熱湯中に攪拌下、投入し溶媒を蒸留除去する方法などで行うことができる。

本発明の水添ジエン系共重合体には、慣用の補助添加成分、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤などを添加することができる。

本発明の水添ジエン系共重合体は、単独または各種の樹脂改質剤として用いられ、自動車部品、

コンパクトポリスチレン)、ポリメチルスチレン、ポリメチレンなどが挙げられる。好ましい非極性樹脂(Ⅱ)は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンである。

本発明の水添共役ジエン系重合体(Ⅰ)と非極性樹脂(Ⅱ)のブレンド比率は、1～99重量%/99～1重量%であるが、(Ⅰ)成分を添加することによる(Ⅱ)成分の改質効果を充分に発揮するには、(Ⅰ)成分のブレンド比率は3～90重量%、さらに好ましくは5～70重量%である。

(Ⅰ)成分のブレンド比率が低いと充分な改質効果が得られ難く、(Ⅰ)成分のブレンド比率が高すぎると(Ⅱ)成分本来の性能を損ない易い。

本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)は、非極性樹脂(Ⅱ)との相溶性がよく、耐衝撃性、加工性、外観性、印刷性、塗装性などの改良において従来用いられてきたエチレン-プロピレン-(ポリエン)ゴムなどに比べ、物性バランス水準の高い組成物を得ることができる。

例えば、自動車のバンパー、インパネ材として

多く用いられているポリプロピレン樹脂改質において、主に(Ⅰ)成分/(Ⅱ)成分の比率は、通常、15~60/85~40(重量比)で用いられることが多いが、剛性と耐衝撃性バランス水準は、従来のエチレン-プロピレンゴムに較べて一段と高くなる。

一方、フィルム、シートに応用するに際し、多くの場合、(Ⅰ)成分/(Ⅱ)成分の重量比は、3~50/97~50で用いられることが多いが、ヒートシール強度、耐衝撃性に優れる。

また、自動車内装材、バンパーなどにポリプロピレン樹脂とエチレン-プロピレン-ポリエンゴムを基本とし、過酸化合物などで部分架橋を行った熱可塑性エラストマーの分野にも好適である。

この場合、(Ⅰ)成分/(Ⅱ)成分(重量比)は、10/90~90/10で用いられ、流動性、硬度などの要求からは、鉱油、低分子量ポリマー、過酸化合物分解型ポリマーなどがさらに加えられるが、従来のエチレン-プロピレン-ポリエンゴムを用いた場合に較べ、流動性、機械的強度、成形

外観に優れた組成物を得ることができる。

本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と非極性樹脂(Ⅱ)との組合せからなる組成物は、必要に応じて2種以上の非極性樹脂、さらには従来より用いられているエチレン-プロピレン-ポリエンゴム、水添スチレン-ブタジエン-スチレン-トリブロック共重合体、水添アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴムなどの高分子量体、無機フィスカー、有機繊維、タルク、シリカ、マイカ、カーボンブラックなどの補強材、鉱油、低分子量ポリマーなどの軟化剤、そのほか老化防止剤、光安定剤、スリップ剤などの一般的な配合剤を加えることができる。

また、これらの組成物を製造する方法としては特に制限されるものではなく、従来知られている方法を採用することができる。例えば、ポリプロピレン樹脂との組成物を例にとれば、本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)とポリプロピレン樹脂(Ⅱ)とを押し出し機、ニーダーブレンダー、バ

ンパーミキサー、ロールなどの混練り機を用いる方法、ポリプロピレン製造時に本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)を添加して本発明の組成物を製造する方法や、両者を組み合わせる方法などが挙げられる。

次に、本発明で使用する極性樹脂(Ⅲ)としては、熱可塑性プラスチックとして、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸アルキルエステル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリロニトリル、アセタール樹脂、ポリオキシメチレン、イオノマー、塩素化ポリエチレン、クマロン・インデン樹脂、再生セルロース、石油樹脂、セルロース誘導体、アルカリセルロース、セルロースエステル、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロ

ースザンテート、セルロースニトレート、セルロースエーテル、カルボキシメチルセルロース、セルロースエーテルエステル、フッ素樹脂、FEP、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン6,10、ナイロン6,12、ナイロン6,6、ナイロン4,6などの脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンイソフタルアミド、ポリフェニレンテレフタルアミド、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリカーボネート、CR-39、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリケイ皮酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、ポリイソブチ

ルビニルエーテル、ポリメチルビニルエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレートなどを、また熱硬化性プラスチックとして、アミノ樹脂、アニリン樹脂、尿素樹脂、ポリスルホンアミド、メラミン樹脂、アリル樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、レゾルシノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、低収縮不飽和ポリエステル、フラン樹脂などが挙げられる。このうち、好ましい極性樹脂は、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂である。

本発明の水添ジエン系共重合体(I)と極性樹脂(Ⅲ)のブレンド比率は、1～99重量%/99～1重量%であるが、(I)成分を添加することによる(Ⅲ)成分の改質効果を充分に発揮するには、(I)成分のブレンド比率は、好ましく

きる。

水添ジエン系共重合体(I)と熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物を製造するに際しては、相溶化させるか、あるいは相溶化剤を用いた方が、耐衝撃性および成形品の表面外観の面からより好ましい。

この相溶化方法としては、(I)成分と(Ⅲ)成分の混練り時に、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基およびイミド基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物、および必要に応じて過酸化物を添加する方法、またはあらかじめ(I)成分に前記官能基を有する不飽和化合物および過酸化物を添加し、加熱処理してグラフトしたのち、(Ⅲ)成分とブレンドする方法、さらには前記官能基を有する他の重合体を相溶化剤として用いる方法などがある。

この官能基を有する重合体としては、前記官能基を有する不飽和化合物と共重合可能な他のビニル単量体とのランダム、ブロックおよびグラフト

は3～60重量%、さらに好ましくは5～50重量%である。(I)成分のブレンド比率が低いと充分な改質効果が得られ難いし、(I)成分のブレンド比率が高すぎると(Ⅲ)成分本来の性能を損ない易い。

ここで、まず水添ジエン系共重合体(I)と熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物について、以下説明する。すなわち、本発明の水添ジエン系共重合体(I)は、熱可塑性の極性樹脂(Ⅲ)の機械的強度、耐衝撃性の改良に優れ、かつ成形品の外観に優れた組成物を与える。本発明のこの組成物は、従来用いられてきたスチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエンなどに較べ、高い改質性を示すものである。例えば、本発明の水添ジエン系共重合体(I)を、熱可塑性ポリエステルにブレンドした場合、剥離性改良に効果があり、ポリアミドにブレンドした場合には耐熱性の低下が少なく、ポリフェニレンスルフィドにブレンドした場合には加工性のよい組成物を得ることがで

共重合体がある。

この具体的な共重合体の例としては、スチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルーメタクリル酸共重合体などのスチレンと前記官能基含有不飽和化合物および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体の1種以上との共重合体である。また、その他の官能基含有共重合体の例としては、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体などのエチレンと前記官能基含有不飽和化合物および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体の1種以上との共重合体であり、さらにこれらのエチレン共重合体に他の重合体がグラフト反応したものも含まれる。このグラフト反応した他の重合体としては、例えばポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸アルキルエ

ステル共重合体などのラジカル重合可能なビニル単量体を用いて重合された重合体があり、さらにこれらに前記官能基含有不飽和化合物を共重合したのも含まれる。

さらに、相溶化剤としての共重合体としては、ブタジエンと前記官能基含有不飽和化合物および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル単量体との共重合体ならびにその水素添加物、さらに前記したようなグラフト物がある。

本発明の水添ジエン系共重合体と熱可塑性極性樹脂(Ⅲ)の組成物に、前記相溶化剤を添加するほかに、他のゴム質重合体を併用することもできる。このゴム質重合体としては、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体および/またはその水添物、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、エチレン系ア

イオノマーなどがあり、これらは1種または2種以上で使用される。なお、スチレン-ブタジエンブロック共重合体には、ABA型、ABAテーパー型、ラジアルテレブロック型などが含まれる。

本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱可塑性極性樹脂(Ⅲ)との組成物は、各種押し出し機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどで、好ましくは200~350℃の温度範囲で各成分を混練りすることによって得ることができる。

混練りするにあたり、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りしたのち、残りの成分を添加し混練りする多段分割混練り法をとることもできる。

好ましい混練り方法は、連続ニーダーと押し出し機を併用して行う方法、あるいは押し出し機で行う方法であり、押し出し機としては二軸同方向回転押し出し機が特に好ましい。

本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱可塑性極性樹脂(Ⅲ)とからなる熱可塑性樹脂組成物の使用に際して、ガラス繊維、炭素繊維、金属織

維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの公知の充填剤を、単独または併用して用いることができる。

これらの充填剤のうち、ガラス繊維、炭素繊維の形状としては、6~60 μ mの繊維径と30 μ m以上の繊維長を有するものが好ましい。

これらの充填剤は、充填剤の添加効果を得るためには熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して5~150重量部含有していることが好ましい。

また、公知の難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤などの添加物を添加して用いることもできる。さらに、要求される性能に応じて他の公知の重合体を適宜ブレンドすることができる。

本発明の(Ⅰ)成分と(Ⅲ)成分とからなる熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形などによって各種成形品として用いることができる。

前記成形法によって得られる各種成形品は、そ

の優れた性質を利用して、自動車の外装、内装部材および電気、電子関連の各種部品、ハウジングなどに使用することができる。

次に、本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱硬化性の極性樹脂(Ⅲ)との組成物について、以下説明する。すなわち、本発明の水添ジエン系共重合体(Ⅰ)は、熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)の強度、耐衝撃性に優れ、かつ耐熱性、電気絶縁性に優れた組成物を与えることができる。この組成物は、従来用いられてきたアクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどに比べ、高い改質性を示すものである。

この水添ジエン系共重合体(Ⅰ)と熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)との組成物を製造するに際しては、(Ⅰ)成分にあらかじめ官能基を導入しておくことが望ましい。この水添ジエン系共重合体(Ⅰ)に官能基を導入するための不飽和化合物変性単量体としては、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基およびエポキシ基から選ば

れた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物が挙げられる。

具体的には、酸無水物基またはカルボキシル基を含有する不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物が挙げられる。

ヒドロキシル基を有する不飽和化合物としては、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

アミノ基を含有する不飽和化合物としては、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジンなどが挙げられる。

エポキシ基を含有する不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどが

挙げられる。

これらのうち、水添ジエン系共重合体(I)への付加反応操作の行い易さから、酸無水物基またはカルボキシル基を含有する不飽和化合物が好ましく、なかでも酸無水物基を含有する不飽和化合物が特に好ましい。

すなわち、酸無水物基を含有する不飽和化合物は、エポキシ樹脂用途を中心に熱硬化性樹脂の硬化剤として広く用いられており、未反応モノマーとして残っても、熱硬化性樹脂へ悪影響を与えないからである。

これらの不飽和化合物の水添ジエン系共重合体(I)への添加量は、(I)成分100重量部あたり、0.01~20重量部、好ましくは0.2~5重量部であり、0.01重量部未満では官能基導入による耐衝撃性改良効果が認められず、一方20重量部を超えると電気特性、耐湿性などの特性の低下を招く。

水添ジエン系共重合体(I)への各種官能基を有する不飽和化合物の付加反応については、特公

昭39-6384号公報に記載されている方法を利用することができる。すなわち、オレフィン系ゴムの代わりに、水添ジエン系共重合体(I)を用い、各種官能基含有不飽和化合物を固相状態で混合加熱することにより反応させることができる。

加熱方法は、密閉型混練り機による方法でも、押し出し機などにより連続的に加熱反応させる方法のいずれでもよい。この際、反応を促進させるために、過酸化物を併用することもでき、また必要に応じて安定剤を用いることもできる。

各種官能基含有不飽和化合物を付加させた変性水添ジエン系共重合体(I)と熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)との混合方法についてもなんら制限はなく、(I)/(Ⅲ)成分の混合比に応じてパンバリーミキサーなどの密閉型混合機、ロール、押し出し機などを用いることができる。

また、本発明による水添ジエン系共重合体(I)および熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)の混合組成物は、必要に応じて老化防止剤、安定剤、可塑剤、軟化剤、無機および有機の各種充填剤、補強剤、架橋

剤などを配合し用いることができる。

このようにして、本発明により得られる水添ジエン系共重合体(I)および熱硬化性極性樹脂(Ⅲ)を主成分とする組成物は、電子部品用を中心に、被覆材、注型剤、成型材、接着剤、塗料などに広く用いられる。

以上、水添ジエン系共重合体(I)と樹脂との組成物については、(I)成分と非極性樹脂(Ⅱ)との組成物、(I)成分と極性樹脂(Ⅲ)との組成物について説明してきたが、本発明においては(I)成分と(Ⅱ)成分と(Ⅲ)成分とからなる組成物も含まれる。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。

なお、実施例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

結合スチレン含量は、 679 cm^{-1} のフェニル基の吸収を基に赤外分析により測定した。

ビニル結合含量は、赤外分析を用い、ハンブトン法により算出した。

水添率は、四塩化エチレンを溶媒に100 MHz、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

分子量は、トリクロルベンゼンを溶媒にして135℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

メルトフローレートは、JIS K7210に従い、230℃、荷重5 kgまたは荷重2.16 kgで測定した。

ペレットのブロッッキングテストは、55 mm ϕ 、一軸押し出し機とホットカッターを用いて、丸ペレットを作製し、40℃の恒温槽内で荷重30 g/cm²、24時間後のペレットのかたまりから、次のようにランク分けした。

◎：ほとんど固まらず、容易にバラバラになる。

○：やや固まるが、比較的簡単にほぐすることができる。

×：固まり、ほぐすのが困難である。

き1. 3-ブタジエンを350 gとスチレン100 gの混合物を10分間あたり75 gの速度で連続的に添加しながら、70℃の重合を行った(第2段目重合)。

重合途中で、10分間毎にサンプリングを行い、逐次、生成した重合体中の結合スチレン含量と1. 3-ブタジエンのミクロ構造を測定した。

添加したモノマーの転化率がほぼ100%に達したのち、反応液を70℃に冷却し、*n*-ブチルリチウム0.6 g、2. 6-*n*-ブチルクレゾール0.6 g、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド0.28 gとジエチルアルミニウム1.1 gを加え、水素ガスで1.0 kg/cm²の圧力に保ちながら1時間反応させた。

次いで、反応液を室温に冷却し、オートクレーブより取り出したのち、スチームストリッピングで脱溶媒し、120℃ロールで乾燥した。

得られた水添ジエン系共重合体を、前述の分析法で特性を測定した結果、水素添加前の共重合体に占める全結合スチレン含量は30重量%、第

アイゾット衝撃強度は、ノッチ付きの射出成形品をJIS K7110に従って測定した。

曲げ弾性率は、JIS K7203に従って測定した。

表面光沢は、JIS K7105に従って測定した。

成形外観は、下記の基準に従って、目視評価した。

○：外観が良好である。

×：パール光沢を有し、フローマークを有し、表面が荒れているなど、外観不良現象がみられる。

体積固有抵抗は、ASTM D257-61に従って測定した。

実施例1 (水添ジエン系共重合体P-1の製造)

内容積5 Lのオートクレーブに、脱気・脱水したシクロヘキサン2.500 g、スチレン50 gを仕込んだのち、テトラヒドロフラン9.8 gおよび*n*-ブチルリチウム0.2 gを加えて、重合温度が50℃で等温重合を行った(第1段目重合)。

重合転化率がほぼ100%となったのち、引続

1段目の重合で得られた重合体の結合スチレン含量は100重量%であり、モノマーの転化率と最終的に得られた共重合体量から、共重合体全体に占める割合は、10重量%であった。

この成分をブロック(A)と称する。

次に、逐次分析の結果、第2段目重合における生成物のスチレンと1. 3-ブタジエンの組成が一定で重合が進み、GPC測定の結果、反応の進行とともに、部分的に低分子量体が存在することなく、分子量が順次増加しており、リビング反応が進行したことが確認された。この1. 3-ブタジエン部分のビニル結合含量は、40%と分析された。この成分をブロック(B)と称する。

水素添加された水添ジエン系共重合体P-1における共役ジエン部分の残存二重結合量の分析から、水添率は98%と分析された。

また、分子量は15万、230℃、荷重5 kgでのメルトフローレートは40 g/10分であった。

この水添ジエン系共重合体は、ペレットのブロッッキングはなく良好であった。

実施例2 (水添ジエン系共重合体P-2の製造)

第1段目重合; スチレン25g

テトラヒドロフラン9.8g

第2段目重合; スチレン50g

1, 3-ブタジエン425g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、水添ジエン系共重合体P-2を得た。

この共重合体P-2の特性を第1表に示す。

実施例3 (水添ジエン系共重合体P-3の製造)

第1段目重合; スチレン50g

テトラヒドロフラン3g

第2段目重合; スチレン100g

1, 3-ブタジエン350g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、水添ジエン系共重合体P-3を得た。

この共重合体P-3の特性を第1表に示す。

実施例4 (水添ジエン系共重合体P-4の製造)

第1段目重合; スチレン100g

テトラヒドロフラン9.8g

第2段目重合; スチレン75g

第2段目重合; スチレン200g

1, 3-ブタジエン250g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、水添ジエン系共重合体P-7を得た。

この共重合体P-7の特性を第1表に示す。

比較例4 (水添ジエン系共重合体P-8の製造)

第1段目重合; スチレン75g

テトラヒドロフラン10g

第2段目重合; 1, 3-ブタジエン350g

以上の重合処方を用い、第2段重合の重合転化率がほぼ100%に達したのち、スチレン75gを添加し、断熱重合を行った以外は、実施例1と同様の方法で、水添ジエン系共重合体P-8を得た。この共重合体P-8の特性を第1表に示す。

実施例1~4は、本発明の水添ジエン系共重合体であり、ペレット化においてペレットどうしのブロッキングを起こさず、かつ実施例5以降に示したとおり、他の樹脂とのブレンドにおいて本発明の目的とする改質効果が得られる。

これに対し、比較例1は、ペレットどうしのブ

1, 3-ブタジエン325g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、水添ジエン系共重合体P-4を得た。

この共重合体P-4の特性を第1表に示す。

比較例1 (水添ジエン系共重合体P-5の製造)

第1段目重合; スチレン150g

1, 3-ブタジエン350g

テトラヒドロフラン9.8g

第1段目の反応だけで、水素添加反応に移した。

水素添加反応は、実施例1と同様の方法で水添ジエン系共重合体P-5を得た。

この共重合体P-5の特性を第1表に示す。

比較例2 (水添ジエン系共重合体P-6の製造)

水素添加反応時における水素ガス圧力を5kg/cm²にした以外は、実施例1と同様の方法で水添ジエン系共重合体P-6を得た。

この共重合体P-6の特性を第1表に示す。

比較例3 (水添ジエン系共重合体P-7の製造)

第1段目重合; スチレン50g

テトラヒドロフラン9.8g

ロッキングが生じ好ましくない。比較例2~4は、ペレットどうしのブロッキングは生じないが、比較例5以降に示したとおり、他の樹脂とのブレンドにおいて実施例の水添ジエン系共重合体に較べて改質効果が劣るので好ましくない。

(以下余白)

第1表

	実施例			
	1	2	3	4
水添ジエン系共重合体No	P-1	P-2	P-3	P-4
ミクロ構造 ①全結合スチレン含量 (重量%)	30	15	30	35
②ブロック(A)の結合 スチレン含量(重量%)	10	5	10	20
③ブロック(B)中のブ タジエン部分のビニル結 合含量(%)	40	40	20	40
共重合体特性 ①水添率(%)	98	96	97	98
②分子量($\times 10^{-4}$)	15	17	15	16
③メルトフローレート (230℃、5kg)	40	35	33	30
⑤ペレットのブロッキン グ性	○	○	○	○

第1表(続き)

	比較例			
	1	2	3	4
水添ジエン系共重合体No	P-5*	P-6	P-7	P-8**
ミクロ構造 ①全結合スチレン含量 (重量%)	30	30	50	30
②ブロック(A)の結合 スチレン含量(重量%)	-	10	10	(30)
③ブロック(B)中のブ タジエン部分のビニル結 合含量(%)	40	40	40	40
共重合体特性 ①水添率(%)	97	79	95	98
②分子量($\times 10^{-4}$)	17	15	16	10
③メルトフローレート (230℃、5kg)	28	37	20	3
⑤ペレットのブロッキン グ性	×	○	○	○

* 1) スチレンと1, 3-ブタジエンのランダム

共重合体の水素添加物

* 2) ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリステ

レントリブロック共重合体の水素添加物

実施例5～8、比較例5～9(水添ジエン系共重合体と非極性樹脂との組成物の製造)

実施例1～4で得られた各共重合体25重量部とポリプロピレン樹脂(三菱油化樹脂製、ポリプロピレンBC-2)75重量部とを、それぞれ4ℓのバンバリーミキサーで熔融混練りした。

ペレット化後、射出成形により物性評価用の試験片を作製した。物性測定の結果を第2表に示す。

比較のため、前記比較例2～4で得られた各共重合体および通常広く用いられるエチレン-プロピレン共重合ゴム(日本合成ゴム製、JSREPO7P)を用いて、同様の方法でそれぞれ熔融混練りしたものと、ポリプロピレン樹脂単独を用いて同様の方法で試験片を作製した。

物性測定の結果を第2表に示す。

実施例5～8の組成物は、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、表面光沢が優れている。

これに対し、比較例5～9では、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、表面光沢が劣り、充分な樹脂改質効果が得られない。

第2表

	実施例			
	5	6	7	8
配合処方 共重合体(I) 種類	P-1	P-2	P-3	P-4
重量部	25	25	25	25
非極性樹脂(II) 種類	PP-1	PP-1	PP-1	PP-1
重量部	75	75	75	75
物性 メルトフローレート (230℃、2.16kg g/10分)	12	11	10	9.7
アイゾット衝撃強 度、-40℃、kg· cm/cm	35	30	31	32
曲げ弾性率(kg· f/cm)	6.600	6.500	6.500	6.900
表面光沢(入射角 =60°、%)	66	65	62	70

* 1) 三菱油化樹脂製、ポリプロピレン樹脂(ポリプロピレンBC-2)

第2表(続き)

	比較例				
	5	6	7	8	9
配合処方 共重合体 (I)					
種類	P-6	P-7	P-8	EP **	-
重量部	25	25	25	25	-
非極性樹脂 (II)					
種類	PP **	PP **	PP **	PP **	PP **
重量部	75	75	75	75	100
物性					
メルトフローレー ト(230℃、2.16kg g/10分)	12	9.2	7.1	5.0	14
アイゾット衝撃強 度、-40℃、kg・ cm/cm	27	10	7.1	14	4.1
曲げ弾性率(kg・ f/cm)	6.400	6.900	6.300	6.200	10.300
表面光沢(入射角 =60°、%)	36	65	41	25	63

* 2) 日本合成ゴム製、エチレン-プロピレン
共重合ゴム(JSR EP07P)

実施例9～13、比較例10～12(水添ジェ
ン系共重合体と極性樹脂との組成物の製造)

第3表に示した水添ジェン系共重合体と極性樹
脂とを、場合によっては相溶化剤をさらに混合し
て二軸押し出し機で熔融混合したのち、ペレット
化し、充分乾燥したのち、射出成形機で評価用試
験片を作製した。物性測定の結果を第3表に示す。

実施例9～11および実施例12～14は、耐
衝撃性、表面外観に優れているが、比較例10～
12は、耐衝撃性が不充分である。

(以下余白)

第3表

	実施例			比較例
	9	10	11	10
配合処方 共重合体 (I)				
種類	P-1	P-2	P-1	P-8
重量部	20	20	20	20
非極性樹脂 (II)				
種類	N-6**	N-6**	N-66**	N-6**
重量部	80	80	80	80
無水マレイン酸 重量部	0.4	0.4	0.4	0.4
過酸化物**重量部	0.1	0.1	0.1	0.1
相溶化剤**重量部	-	-	-	-
物性				
アイゾット衝撃強 度、23℃、kg・cm /cm	68	81	85	45
成型外観	○	○	○	×

* 1) 2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン

* 2) 日本油脂製、モディバー4200(エチ
レン-グリシジルメタクリレート共重合体グラフ
トポリメタクリル酸メチル)

* 3) 東レ樹脂製、アミランM1017

* 4) 東レ樹脂製、アミランM3006

第3表 (続き)

	実施例			比較例	
	1 2	1 3	1 4	1 1	1 2
配合処方 共重合体 (I) 種類	P-1	P-1	P-1	P-8	-
重量部	20	20	20	20	-
非極性樹脂 (II) 種類	PBT**	PBT**	PET**	PBT**	PBT**
重量部	80	80	80	80	100
無水マレイン酸 重量部	-	-	-	-	-
過酸化物**重量部	-	-	-	-	-
相溶化剤**重量部	-	5	5	5	-
物性 アイゾット衝撃強 度、23℃、kg・cm /cm)	39	83	85	32	5
成型外観	○	○	○	×	○

* 5) ポリプラスチック樹脂製、ジュラネックス

XD499

* 6) 日本ユニベツ樹脂製、ユニベツRT543

実施例15 (水添ジエン系共重合体と熱硬化性極性樹脂との組成物の製造)

実施例1で得られた水添ジエン系共重合体P-1を用いて、まず無水マレイン酸グラフト物 (変性水添ジエン系共重合体) を作製し、次いで熱硬化性の極性樹脂との組成物を得た。

①変性水添ジエン系共重合体の作製

実施例1で得られた水添ジエン系共重合体P-1の100重量部を190℃に調節した。

次いで、これを混合機 (HAAKE BUCHLER 社製、HAAKE RHEOCORD SYSTEM 40 RHEOMIX MIXER 600) に投入し、2分後に無水マレイン酸2.5重量部を添加し混合したのち、有機過酸化物 (2.5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、日本油脂樹脂製、パーヘキサ25B) を0.15重量部加え、さらに5分間混練りを行うことにより、変性水添ジエン系共重合体P-9を得た。このものの無水マレイン酸のグラフト量は、0.60重量%であった。

②熱硬化性極性樹脂 (エポキシ樹脂) との組成物の作製

熱硬化性樹脂組成物 (エポキシ樹脂組成物) は、次の手順に従って得た。

配合処方 (重量部)

P-9 10

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量220) ; 100

フェノール樹脂 (ノボラックタイプ) ; 50

硬化剤 (2-メチルイミダゾール) ; 5

前記配合処方のものを、密閉型ミキサーを用いて約80℃で混練りし、160℃でプレス成形を行い、得られた成形板をフライスで加工することにより、物性評価用サンプルを作製した。

評価結果を第4表に示す。

実施例16~17

実施例15と同様の条件で、実施例15の変性水添ジエン系共重合体P-9の配合量を2重量部、30重量部としてエポキシ樹脂組成物を得た。

評価結果を第4表に示す。

比較例 13

従来、エポキシ樹脂の改質に広く利用されている液状カルボキシNBR（BFグッドリッチ社製、Hycar CTBN 1300×8）を用いて、実施例15と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。評価結果を第4表に示す。

比較例 14

変性水添ジエン系共重合体を用いずに、実施例15と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。

評価結果を第4表に示す。

実施例 18

実施例15と同様の方法で得た変性水添ジエン系共重合体P-9を用い、次の手順でフェノール樹脂組成物を得た。

配合処方 (重量部)

P-9 10

フェノール樹脂（ノボラックタイプ）：100

硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）：10

前記配合処方に従い、電熱ロールにて130℃で5分間混練りしたのち粉碎し、160℃で10

分間プレス成形することにより、厚さ4mmの成形板を得た。これをJIS K6911に準じてフリス盤で加工し、試験片を作製した。

評価結果を第4表に示す。

比較例 15

比較例13で用いた液状カルボキシNBRを用いてフェノール樹脂組成物を作製する以外は、実施例18と同じ方法で試験片を得た。

評価結果を第4表に示す。

比較例 16

変性水添ジエン系共重合体を用いずに、実施例18と同様にフェノール樹脂の試験片を作製した。評価結果を第4表に示す。

第4表から明らかなように、本発明の変性水添ジエン系共重合体を用いた実施例15～18は、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率とともに優れている。

一方、比較例14～16は、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率などが劣り、樹脂改質効果が不充分である。

第4表

	実施例			比較例	
	15	16	17	13	14
配合処方 共重合体 (I)					
種類	P-9	P-9	P-9	Liq-NBR	-
重量部	10	2	30	10	-
極性樹脂 (II)					
① 種類	CNER ^{*1}	CNER ^{*1}	CNER ^{*1}	CNER ^{*1}	CNER ^{*1}
重量部	100	100	100	100	100
② 種類	PR ^{*2}	PR ^{*2}	PR ^{*2}	PR ^{*2}	PR ^{*2}
重量部	50	50	50	50	50
硬化剤					
① 種類	MI ^{*3}	MI ^{*3}	MI ^{*3}	MI ^{*3}	MI ^{*3}
重量部	5	5	5	5	5
② 種類	-	-	-	-	-
重量部	-	-	-	-	-
物性					
アイゾット衝撃強度、23℃、kg・cm/cm)	6.3	4.3	8.2	3.5	3.2
曲げ弾性率 (kg・f/cm ²)	5.5	4.8	8.2	4.6	4.2
体積固有抵抗	1.6×10 ¹⁴	1.5×10 ¹⁴	1.1×10 ¹⁴	8.9×10 ¹⁴	1.5×10 ¹⁴

* 1) クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂

* 2) フェノール樹脂（ノボラック型）

* 3) 2-メチルイミダゾール

第4表 (続き)

	実施例18	比較例15	比較例16
配合処方 共重合体 (I)			
種類	P-9	Liq-NBR	-
重量部	10	10	-
極性樹脂 (II)			
① 種類	-	-	-
重量部	-	-	-
② 種類	PR **	PR **	PR **
重量部	100	100	100
硬化剤			
① 種類	-	-	-
重量部	-	-	-
② 種類	HMTM **	HMTM **	HMTM **
重量部	10	10	10
物性			
アイソット衝撃強度、23℃、kg・cm ² /cm	3.3	1.0	1.2
曲げ弾性率 (kg・f/cm ²)	3.6	2.4	2.2
体積固有抵抗	1.1×10 ¹⁴	1.7×10 ¹³	1.1×10 ¹⁴

* 12) ヘキサメチレンテトラミン

したのち、反応液を70℃に冷却し、n-ブチルリチウム0.6g、2,6-tert-ブチルクレゾール0.6g、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド0.28gとジエチルアルミニウム1.1gを加え、水素ガスで1.0kg/cm²の圧力に保ちながら1時間反応させた。

次いで、反応液を室温に冷却し、オートクレーブより取り出したのち、スチームストリッピングで脱溶媒し、120℃ロールで乾燥した。

得られた水添ジエン系共重合体ゴムを、前述の分析法で特性を測定した結果、水素添加前の共重合体中に占める全結合スチレン含量は30重量%、第1段目の重合で得られた重合体の結合スチレン含量は100重量%であり、重合転化率と最終的に得られた共重合体量から、共重合体全体に占める第1段目の結合スチレン含量は、5重量%であった。この成分をブロック(A)と称する。

次に、逐次分析の結果、第2段目重合における生成物のスチレンと1,3-ブタジエンの組成が一定で重合が進み、GPC測定の結果、反応の進

実施例19 (水添ジエン系共重合体G-1の製造)

内容積5ℓのオートクレーブに、脱気・脱水したシクロヘキサン2,500g、スチレン25gを仕込んだのち、テトラヒドロフラン9.8gおよびn-ブチルリチウム0.2gを加えて、重合温度が50℃で等温重合を行った(第1段目重合)。

重合転化率がほぼ100%となったのち、引き続き1,3-ブタジエンを300gとスチレン75gの混合物を10分間あたり75gの速度で連続的に添加しながら、70℃の重合を行った(第2段目重合)。

重合転化率がほぼ100%に達したのち、1,3-ブタジエン50gとスチレン50gの混合物を一気に添加し、断熱重合を行った(第3段目重合)。

重合途中で、5分間毎にサンプリングを行い、逐次、生成した重合体中の結合スチレン含量と1,3-ブタジエンのマイクロ構造を測定した。

添加したモノマーの転化率がほぼ100%に達

行とともに、部分的に低分子量体が存在することなく、分子量が順次増加しており、リビング反応が進行したことが確認された。この1,3-ブタジエン部分のビニル結合含量は、40%と分析された。この成分をブロック(B)と称する。

第3段目の重合では、重合の進行とともに、スチレンの含有率が漸増することが確認できた。

漸増の割合は、ほぼ2次関数的挙動を示し、分析結果からの計算によれば、3段目重合の初期は、結合スチレン含量が約50重量%であり、重合終了時点では結合スチレン含量はほぼ100重量%であった。この成分をブロック(C)と称する。

ブロック(A)とブロック(C)中の結合スチレン含量の合計量は、分析値と反応率より共重合体全体に対し15重量%であった。

水素添加された水添ジエン系共重合体G-1における共役ジエン部分の残存二重結合量の分析から、水添率は98%と分析された。

また、分子量は16万、230℃、荷重5kgでのメルトフローレートは35g/10分であった。

この水添ジエン系共重合体は、ペレットのブロッキングはなく良好であった。

実施例20（水添ジエン系共重合体G-2の製造）

第1段目重合；スチレン20g

テトラヒドロフラン9.8g

第2段目重合；スチレン40g

1,3-ブタジエン410g

第3段目重合；スチレン15g

1,3-ブタジエン15g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例19と同様の方法で、水添ジエン系共重合体G-2を得た。この共重合体G-2の特性を第5表に示す。

実施例21（水添ジエン系共重合体G-3の製造）

第1段目重合；スチレン25g

テトラヒドロフラン3g

第2段目重合；スチレン75g

1,3-ブタジエン300g

第3段目重合；スチレン15g

1,3-ブタジエン300g

第3段目重合；スチレン50g

1,3-ブタジエン50g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例19と同様の方法で、水添ジエン系共重合体G-5を得た。この共重合体G-5の特性を第5表に示す。

比較例18（水添ジエン系共重合体G-7の製造）

第1段目重合；スチレン75g

テトラヒドロフラン9.8g

第2段目重合；スチレン75g

1,3-ブタジエン150g

第3段目重合；スチレン100g

1,3-ブタジエン100g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例19と同様の方法で、水添ジエン系共重合体G-6を得た。この共重合体G-6の特性を第5表に示す。

比較例19（水添ジエン系共重合体G-7の製造）

第1段目重合；スチレン75g

1,3-ブタジエン15g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例19と同様の方法で、水添ジエン系共重合体G-3を得た。この共重合体G-3の特性を第5表に示す。

実施例22（水添ジエン系共重合体G-4の製造）

第1段目重合；スチレン25g

テトラヒドロフラン8g

第2段目重合；スチレン75g

1,3-ブタジエン250g

第3段目重合；スチレン75g

1,3-ブタジエン75g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例19と同様の方法で、水添ジエン系共重合体G-4を得た。この共重合体G-4の特性を第5表に示す。

比較例17（水添ジエン系共重合体G-5の製造）

第1段目重合；スチレン25g

テトラヒドロフラン100g

第2段目重合；スチレン75g

テトラヒドロフラン10g

第2段目重合；1,3-ブタジエン350g

第3段目重合；スチレン75g

以上の重合処方を用いた以外は、実施例19と同様の方法で、水添ジエン系共重合体G-7を得た。この共重合体G-7の特性を第1表に示す。

実施例19～22は、本発明の水添ジエン系共重合体であり、ペレット化においてペレットどうしのブロッキングを起こさず、かつ実施例23以降に示したとおり、他の樹脂とのブレンドにおいて本発明の目的とする改質効果が得られる。

これに対し、比較例17は、ペレットどうしのブロッキングが生じ好ましくない。比較例1、17～19は、ペレットどうしのブロッキングは生じないが、比較例20以降に示したとおり、他の樹脂とのブレンドにおいて実施例の水添ジエン系共重合体に較べて改質効果が劣るので好ましくない。

第5表

	実施例			
	19	20	21	22
水添ジェン系共重合体No.	G-1	G-2	G-3	G-4
マイクロ構造				
①全結合スチレン含量 (重量%)	30	15	30	35
②ブロック(A)とブ ロック(C)の結合スチ レン含量(重量%)	15	7	15	20
③ブロック(A)の結合 スチレン含量(重量%)	5	4	5	10
④ブロック(B)中のブ タジエン部分のビニル結 合含量(%)	40	40	20	35
共重合体特性				
①水添率(%)	98	97	96	98
②分子量($\times 10^{-4}$)	16	17	18	18
③メルトフローレート (230℃、5kg)	35	30	32	28
⑤ペレットのブロッキン グ性	●	○	●	●

第5表(続き)

	比較例			
	1	17	18	19
水添ジェン系共重合体No.	P-5*	G-5	G-6	G-7**
マイクロ構造				
①全結合スチレン含量 (重量%)	30	30	50	30
②ブロック(A)とブ ロック(C)の結合スチ レン含量(重量%)	-	15	15	30
③ブロック(A)の結合 スチレン含量(重量%)	-	5	5	15
④ブロック(B)中のブ タジエン部分のビニル結 合含量(%)	40	40	41	40
共重合体特性				
①水添率(%)	97	80	98	97
②分子量($\times 10^{-4}$)	17	18	18	10
③メルトフローレート (230℃、5kg)	28	41	15	3
⑤ペレットのブロッキン グ性	×	○	◎	◎

* 1) スチレンと1, 3-ブタジエンのランダム

共重合体の水素添加物

* 2) ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチ
レントリブロック共重合体の水素添加物

第6表

	実施例			
	2 3	2 4	2 5	2 6
配合処方 共重合体 (I) 種類	G-1	G-2	G-3	G-4
重量部	25	25	25	25
非極性樹脂 (II) 種類	PP *1	PP *1	PP *1	PP *1
重量部	75	75	75	75
物性 メルトフローレー ト (230℃、2.16kg g/10分)	10	10	11	9.0
アイゾット衝撃強 度、-40℃、kg・ cm/cm	29	25	26	22
曲げ弾性率 (kg・ f/cm)	6.800	6.600	6.900	7.000
表面光沢 (入射角 =60°、%)	70	69	64	72

* 1) 三菱油化銅製、ポリプロピレン樹脂 (ポリ
プロピレンBC-2)

実施例23～26、比較例20～23 (水添ジ
エン系共重合体と非極性樹脂との組成物の製造)

実施例19～22で得られた各共重合体25重
量部とポリプロピレン樹脂 (三菱油化銅製、ポリ
プロピレンBC-2) 75重量部とを、それぞれ
4ℓのパンバリーミキサーで熔融混練りした。

ペレット化後、射出成形により物性評価用の試
験片を作製した。物性測定の結果を第6表に示す。

比較のため、前記比較例17～19で得られた
各共重合体および通常広く用いられるエチレンー
プロピレン共重合ゴム (日本合成ゴム銅製、
JSR EP07P) を用いて、同様の方法でそ
れぞれ熔融混練りしたものと、ポリプロピレン樹
脂単独を用いて同様の方法で試験片を作製した。

物性測定の結果を第6表に示す。実施例23～
26の組成物は、流れ性がよく、耐衝撃性、剛性
に優れ、外観が良好である。これに対し、比較例
20は第5表に示されるようにペレットの風呂が
あり、比較例21～23、9では耐衝撃性が不充
分であり、しかも比較例23は表面光沢が低い。

第6表 (続き)

	比較例				
	2 0	2 1	2 2	2 3	9
配合処方 共重合体 (I) 種類	G-5	G-6	G-7	EP *2	-
重量部	25	25	25	25	-
非極性樹脂 (II) 種類	PP *1	PP *1	PP *1	PP *1	PP *1
重量部	75	75	75	75	100
物性 メルトフローレー ト (230℃、2.16kg g/10分)	12	8.6	5.0	5.0	14
アイゾット衝撃強 度、-40℃、kg・ cm/cm	27	12	7.1	14	4.1
曲げ弾性率 (kg・ f/cm)	6.800	6.600	6.300	6.200	10.300
表面光沢 (入射角 =60°、%)	50	66	41	25	63

* 2) 日本合成ゴム銅製、エチレンープロピレン
共重合ゴム (JSR EP07P)

実施例27～32、比較例24～26（水添ジエン系共重合体と極性樹脂との組成物の製造）

第7表に示した水添ジエン系共重合体と極性樹脂とを、場合によっては相溶化剤をさらに混合して二軸押し出し機で熔融混合したのち、ペレット化し、充分乾燥したのち、射出成形機で評価用試験片を作製した。物性測定の結果を第7表に示す。

実施例27～29および実施例30～32は、耐衝撃性、表面外観に優れているが、比較例24～26は、耐衝撃性が不充分である。

（以下余白）

第7表

	実施例			比較例
	27	28	29	24
配合処方 共重合体 (I)				
種類	G-1	G-2	G-1	G-7
重量部	20	20	20	20
非極性樹脂 (II)				
種類	N-6**	N-6**	N-66**	N-6**
重量部	80	80	80	80
無水マレイン酸 重量部	0.4	0.4	0.4	0.4
過酸化物**重量部	0.1	0.1	0.1	0.1
相溶化剤**重量部	-	-	-	-
物性 アイゾット衝撃強度、23℃、kg・cm /cm)	65	80	85	45
成型外観	○	○	○	×

* 1) 2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン

* 2) 日本油脂精製、モディバー4200（エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体グラフトポリメタクリル酸メチル）

* 3) 東レ精製、アミランM1017

* 4) 東レ精製、アミランM3006

第7表（続き）

	実施例			比較例	
	30	31	32	25	26
配合処方 共重合体 (I)					
種類	G-1	G-1	G-1	G-7	-
重量部	20	20	20	20	-
非極性樹脂 (II)					
種類	PBT**	PBT**	PET**	PBT**	PBT**
重量部	80	80	80	80	100
無水マレイン酸 重量部	-	-	-	-	-
過酸化物**重量部	-	-	-	-	-
相溶化剤**重量部	-	5	5	5	-
物性 アイゾット衝撃強度、23℃、kg・cm /cm)	37	79	80	32	5
成型外観	○	○	○	×	○

* 5) ポリプラスチック精製、ジュラネックス

XD499

* 6) 日本ユニベツト鋼製、ユニベツトRT543

実施例33 (水添ジエン系共重合体と熱硬化性極性樹脂との組成物の製造)

実施例19で得られた水添ジエン系共重合体G-1を用いて、まず無水マレイン酸グラフト物(変性水添ジエン系共重合体)を作製し、次いで熱硬化性の極性樹脂との組成物を得た。

①変性水添ジエン系共重合体の作製

実施例19で得られた水添ジエン系共重合体G-1の100重量部を190℃に調節した。

次いで、これを混合機(HAAKE BUCHLER 社製、HAAKE RHEOCORD SYSTEM 40 RHEOMIX MIXER 600)に投入し、2分後に無水マレイン酸2.5重量部を添加し、混合したのち、有機過酸化物(2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、日本油脂鋼製、パーヘキサ25B)を0.15重量部加え、さらに5分間混練り続けることにより、変性水添ジエン系共重合体G-8を得た。このものの無水マレイン酸のグラフト量は、0.66重量%であった。

比較例27

従来、エポキシ樹脂の改質に広く利用されている液状カルボキシNBR(グッドリッチ社製、Hycar CTBN 1300×8)を用いて、実施例33と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。評価結果を第8表に示す。

実施例36

実施例33と同様の方法で得た変性水添ジエン系共重合体G-8を用い、次の手順でフェノール樹脂組成物を得た。

配合処方 (重量部)

G-8 10

フェノール樹脂(ノボラックタイプ); 100

硬化剤(ヘキサメチレンテトラミン); 10

前記配合処方に従い、電熱ロールにて130℃で5分間混練りしたのち粉碎し、160℃で10分間プレス成形することにより、厚さ4mmの成形板を得た。これをJIS K6911に準じてフライス盤で加工し、試験片を作製した。

評価結果を第8表に示す。

②熱硬化性極性樹脂(エポキシ樹脂)との組成物の作製

熱硬化性樹脂組成物(エポキシ樹脂組成物)は、次の手順に従って得た。

配合処方 (重量部)

G-8 10

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量220); 100

フェノール樹脂(ノボラックタイプ); 50

硬化剤(2-メチルイミダゾール); 5

前記配合処方のもを、密閉型ミキサーを用いて約80℃で混練りし、160℃でプレス成形を行い、得られた成形板をフライス盤で加工することにより、物性評価用サンプルを作製した。

評価結果を第8表に示す。

実施例34~35

実施例33と同様の条件で、実施例33の変性水添ジエン系共重合体G-8の配合量を2重量部、30重量部としてエポキシ樹脂組成物を得た。

評価結果を第8表に示す。

第8表から明らかなように、本発明の変性水添ジエン系共重合体を用いた実施例33~36は、耐衝撃性、剛性、電気的性能に優れている。

一方、比較例27および前記比較例14~16は、耐衝撃性、曲げ強さ、および電気絶縁性が不十分である。

(以下余白)

第8表

	実施例			比較例	
	3 3	3 4	3 5	2 7	1 4
配合処方 共重合体 (I)					
種類	G-8	G-8	G-8	Liq-NBR	-
重量部	10	2	30	10	-
極性樹脂 (Ⅲ)					
① 種類	CNER**	CNER**	CNER**	CNER**	CNER**
重量部	100	100	100	100	100
② 種類	PR**	PR**	PR**	PR**	PR**
重量部	50	50	50	50	50
硬化剤					
① 種類	MI**	MI**	MI**	MI**	MI**
重量部	5	5	5	5	5
② 種類	-	-	-	-	-
重量部	-	-	-	-	-
物性					
アイゾット衝撃強度、23℃、kg・cm/cm)	6.3	4.5	8.3	3.5	3.2
曲げ弾性率 (kg・f/cm)	5.4	4.7	8.0	4.6	4.2
体積固有抵抗	1.7×10^{14}	1.5×10^{14}	1.2×10^{14}	8.9×10^{14}	1.5×10^{14}

* 1) クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂

* 2) フェノール樹脂 (ノボラック型)

* 3) 2-メチルイミダゾール

第8表 (続き)

	実施例36	比較例15	比較例16
配合処方 共重合体 (I)			
種類	G-8	Liq-NBR	-
重量部	10	10	-
極性樹脂 (Ⅲ)			
① 種類	-	-	-
重量部	-	-	-
② 種類	PR**	PR**	PR**
重量部	100	100	100
硬化剤			
① 種類	-	-	-
重量部	-	-	-
② 種類	HMTM**	HMTM**	HMTM**
重量部	10	10	10
物性			
アイゾット衝撃強度、23℃、kg・cm/cm)	3.2	1.0	1.2
曲げ弾性率 (kg・f/cm)	3.6	2.4	2.2
体積固有抵抗	1.2×10^{14}	1.7×10^{14}	1.1×10^{14}

* 4) ヘキサメチレンテトラミン

(発明の効果)

本発明の水添ジエン系共重合体は、ペレットのブロッキング現象が発現し難く、単味での使用が容易であり、非極性樹脂ならびに熱可塑性および熱硬化性の極性樹脂の耐衝撃改質剤として、加工性、表面外観、電気絶縁性などの利点を兼ね備えた優れた組成物を得ることができ、自動車のバンパー、インパネなどの自動車部品、電気・電子部品およびハウジングを中心とした成型材、注型材、被覆材、接着剤、塗料などに広く用いることができる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井重隆